

Διακεκριμένη Διάλεξη Α.Χ. Παγιατάκης 2018

Ατομιστικές και Μεσοσκοπικές Προσομοιώσεις Πολυμερικών Τηγμάτων

Δώρος Θεοδώρου

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Περίληψη

Ο αείμνηστος Άλκης Παγιατάκης υπήρξε πρωτεργάτης στην ανάπτυξη υπολογιστικών προτύπων που να καλύπτουν πολλές κλίμακες μήκους και χρόνου για την προσομοίωση και το σχεδιασμό διεργασιών ροής σε πορώδη μέσα. Στο ίδιο πνεύμα, στην ομιλία αυτή θα συζητήσουμε προσπάθειες προτυποποίησης και προσομοίωσης σε πολλές κλίμακες μήκους και χρόνου, αλλά σε μοριακό επίπεδο, για την κατανόηση και πρόβλεψη των ιδιοτήτων πολυμερών σε κατάσταση τήγματος. Η δυναμική των πολυμερικών τηγμάτων διέπεται από χαρακτηριστικούς χρόνους που εκτείνονται σε πολλές τάξεις μεγέθους και δεν είναι δυνατό να παρακολουθηθούν με συμβατικές μεθόδους μοριακής προσομοίωσης. Ευτυχώς, με βάση τη στατιστική μηχανική, μπορεί κανείς ν' αναπτύξει νέες μεθόδους που ανταποκρίνονται στην πρόκληση των μεγάλων χρόνων.

Προσομοιώσεις Monte Carlo που τροποποιούν τη συνδετικότητα των μονομερικών τμημάτων κατά μήκος των αλυσίδων εξασφαλίζουν αποτελεσματική δειγματοληψία ποικίλων μοριακών απεικονίσεων και είναι σε θέση να εξισορροπήσουν τήγματα μεγάλου μοριακού βάρους, δίνοντας εξαιρετικές προβλέψεις για τη δομή και την ογκομετρική συμπεριφορά τους. Με τοπολογική ανάλυση καλά εξισορροπημένων μοριακών απεικονίσεων εκτιμάται το μοριακό βάρος μεταξύ διαπλοκών. Για τήγματα πολύπλοκης χημικής σύστασης είναι χρήσιμη μια στρατηγική «αδροποίησης» από το λεπτομερές ατομιστικό επίπεδο προς αναπαραστάσεις με λιγότερους βαθμούς ελευθερίας, εξισορρόπησης στο αδροποιημένο επίπεδο και επαναφοράς στο ατομιστικό. Με τη στρατηγική αυτή έχουν προβλεφθεί μεταβολές στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης προκαλούμενες από τη διασπορά νανοσωματιδίων σε πολυμερικά τήγματα.

Στην πρόβλεψη των ρεολογικών ιδιοτήτων των τηγμάτων βοηθούν «μεσοσκοπικά» πρότυπα, στα οποία τμήματα αλυσίδων 50 περίπου σκελετικών ατόμων ομαδοποιούνται προς ενιαία κέντρα αλληλεπίδρασης. Οι διαπλοκές αναπαρίστανται ως ολισθαίνοντα ελατήρια που συνδέουν διαφορετικές αλυσίδες, ενώ η ελεύθερη ενέργεια των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων υπολογίζεται με βάση μια καταστατική εξίσωση. Τέτοιες μεσοσκοπικές προσομοιώσεις είναι σε θέση να προβλέψουν το ιξώδες, το συντελεστή αυτοδιάχυσης και τα μέτρα χαλάρωσης και απωλειών. Εφαρμοζόμενες υπό συνθήκες ροής προβλέπουν και τις μη γραμμικές ρεολογικές ιδιότητες των τηγμάτων (ρεολέπτυνση, ανάπτυξη διαφορών κάθετων τάσεων κατά τη διατμητική ροή), αποκαλύπτοντας και τους υποκείμενους μοριακούς μηχανισμούς.

Πολύ σημαντική είναι και η πρόβλεψη διεπιφανειακών ιδιοτήτων πολυμερών. Καλά εξισορροπημένες ατομιστικές προσομοιώσεις δίνουν ακριβείς εκτιμήσεις της επιφανειακής τάσης πολυμερικών τηγμάτων και του έργου συνάφειας μεταξύ των τηγμάτων και στερεών υποστρωμάτων. Οι στρατηγικές μεσοσκοπικής προσομοίωσης μπορούν να επεκταθούν και σε επιφάνειες, λαμβάνοντας υπ' όψη τη συνεισφορά της κλίσης πυκνότητας στην ελεύθερη ενέργεια. Εξοικονομούν υπολογιστικό χρόνο κατά πολλές τάξεις μεγέθους σε σχέση με τις ατομιστικές προσομοιώσεις και αναπαράγουν επιτυχώς τις διαμορφώσεις και τη δυναμική των αλυσίδων στην περιοχή της επιφάνειας.